

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= DE003502494A1
PUB-NO: DE003502494A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3502494 A1
TITLE: Modified carbon black

PUBN-DATE: August 8, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUGIURA, HIROSHI
USHIDA, YOKO

COUNTRY

JP

JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYODA GOSEI KK

COUNTRY

JP

APPL-NO: DE03502494

APPL-DATE: January 25, 1985

PRIORITY-DATA: JP01188584A
JP14939084A (January 27, 1984
July 20, 1984)

INT-CL (IPC): C09C001/48; C08K003/04 ; C08L021/00

EUR-CL (EPC): C08K003/00; C08K003/04, C09C001/56 ,
C08K009/02

US-CL-CURRENT: 524/423, 524/425 , 524/575

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> The invention relates to a
modified carbon black,
which comprises powdered carbon black and at least one
metal compound, namely
an oxide, sulphide, carbonate, phosphate, chloride,
sulphate or nitrate of an
element of Groups I to VI and VIII of the Periodic Table.

The metal compound
is added to the carbon black in an amount from 1 to 30
parts by weight per 100
parts by weight of powdered carbon black. The modified
carbon black of the
invention has excellent dispersibility in rubber. The
rubber products obtained
therefrom therefore have outstanding physical
characteristics.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

P/P 10-1025
12 Offenlegungsschrift
11 DE 3502494 A1

51 Int. Cl. 4:
C09C 1/48
C 08 K 3/04
C 08 L 21/00

21 Aktenzeichen: P 35 02 494.1
22 Anmeldetag: 25. 1. 85
43 Offenlegungstag: 8. 8. 85

Eigentum

DE 3502494 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
27.01.84 JP 59-11885 20.07.84 JP 59-149390

71 Anmelder:
Toyoda Gosei Co., Ltd., Haruhi, Aichi, JP

74 Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Vossius, D.,
Dipl.-Chem.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Sugiura, Hiroshi, Nagoya, Aichi, JP; Ushida, Yoko,
Inazawa, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Modifizierter Ruß

Gegenstand der Erfindung ist ein modifizierter Ruß, der pulverförmigen Ruß und mindestens eine Metallverbindung umfaßt, nämlich ein Oxid, Sulfid, Carbonat, Phosphat, Chlorid, Sulfat oder Nitrat eines Elements der Gruppen I bis VI und VIII des Periodensystems.

Die Metallverbindung ist dem Ruß in einer Menge von 1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile pulverförmiger Ruß zugesetzt.

Der modifizierte Ruß der Erfindung besitzt ausgezeichnete Dispergierbarkeit in Kautschuk. Die daraus erhaltenen Gummiprodukte haben deshalb hervorragende physikalische Eigenschaften.

DE 3502494 A1

VOSSIUS · VOSSIUS · TAÜCHNER · HEUNEMANN · RAUH
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 76
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 453 VOPAT D

3502494

25. Jan. 1985

5 u.Z.: T 537 (Ra/kä)
Case: T 36-37 894C/SM
Toyoda Gosei Co., Ltd.

10

" Modifizierter Ruß "

P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Modifizierter Ruß, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß er aus
pulverförmigem Ruß und
1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des pulver-
förmigen Rußes mindestens einer Metallverbindung, näm-
lich einem Oxid, Sulfid, Carbonat, Phosphat, Chlo-
rid, Sulfat oder Nitrat eines Metalls der Gruppen I bis
VI und VIII des Periodensystems,
besteht.
2. Modifizierter Ruß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß der durchschnittliche Korndurchmesser der Me-
tallverbindung 0,001 bis 10 µm beträgt.
3. Modifizierter Ruß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß der durchschnittliche Korndurchmesser der Metall-
verbindung 0,01 bis 0,3 µm beträgt.
4. Modifizierter Ruß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Menge der zugesetzten Metallverbindung 5 bis
15 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile pulverförmiger
Ruß beträgt.

L

5 In der Gummiindustrie wird den Kautschukmassen in großem
Umfang Ruß zugesetzt. Der Dispersionszustand des Rußes
in den Massen hat einen großen Einfluß auf die Le-
bensdauer des daraus hergestellten Gummiproduktes. Die gleich-
mäßige Dispergierung des Rußes im Kautschuk war deshalb Ge-
10 genstand langer und andauernder Untersuchungen in der mit
der Herstellung von Gummiprodukten befaßten Industrie.

Der übliche Ruß zeigt beim Zusatz zu Kautschuk eine schlech-
te Dispergierbarkeit. Die dabei erhaltenen Kautschukzusammen-
15 setzungen haben die folgenden Nachteile:

- (1) Da der Ruß zur Agglomerierung neigt, hat die Oberfläche
des Gummiproduktes ein schlechtes Aussehen.
- (2) Da der Ruß nur unzureichend dispergiert ist, hat das Gum-
miprodukt ungenügende Abnutzungsfestigkeit, Reißbeständig-
20 keit und Beständigkeit gegen Zugermüdung. Beispielsweise
zeigt der Zugermüdungstest, daß ein Gummiprodukt mit üb-
lichen Ruß eine Beständigkeit gegen die Ermüdung von
höchstens 5000 mal aufweist.
- (3) Die Zugfestigkeit bis zum Bruch ist sehr niedrig.
- 25 (4) Die Bruchdehnung ist sehr niedrig.
- (5) Die Reißfestigkeit ist sehr niedrig.
- (6) Das Niedertemperaturverhalten, d.h. die Versprödungstem-
peratur bei Schlag, ist sehr schlecht.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen modifizierten
Ruß bereitzustellen, der bei der Verbindung mit Kautschuk
hervorragende Dispergierbarkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird durch den überraschenden Befund gelöst, daß
35 der Zusatz mindestens eines Oxids, Sulfids, Carbonats,
Phosphats, Hydrochlorids, Sulfats oder Nitrats eines Metalls

EAD ORIGINAL

1 der Gruppen I bis VI und VIII des Periodensystems zu Ruß ein Produkt mit ausgezeichneter Dispergierbarkeit in Kautschuk ergibt.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein modifizierter Ruß, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er aus pulverförmigem Ruß und 1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des pulverförmigen Rußes mindestens einer Metallverbindung, nämlich einem Oxid, Sulfid, Carbonat, Phosphat, Chlorid, Sulfat oder 10 Nitrat eines Metalls der Gruppen I bis VI und VIII des Periodensystems, besteht.

Nach dem üblichen Dispergiervverfahren (vgl. C.W. Sweitzer, P.A. Marsh, Rubber Age, Bd. 92(1962), S. 251 und 15 P.R. van Buskirk, S.B. Turetzky und P.F. Cunberg, Rubb. Chem. Technol. Bd. 48 (1975), S. 577) werden Rußagglomerate, die in der Kautschukmasse entstanden sind, durch Anwendung hoher Scherkraft in kleine Teilchen zerteilt. Dagegen wird erfindungsgemäß dem pulverförmigen Ruß eine kleine Menge 20 mindestens einer Metallverbindung zugesetzt und dadurch infolge der geringen Kohäsionskraft die Entstehung von Rußagglomeraten ermöglicht. Wenn der modifizierte Ruß der Erfindung einer Kautschukmasse zugesetzt wird, wirkt die Metallverbindung als Kern in dem Ruß und führt zur Zerteilung der 25 Rußagglomerate in kleine Teilchen bereits bei Anwendung geringer Scherkräfte. Deshalb bildet der Ruß während des Knetverfahrens kaum größere Agglomerate. Falls solche trotzdem entstehen, werden sie auch bei Anwendung geringer Scherkräfte leicht gebrochen. Dies ergibt eine hervorragend gleichmäßige Dispergierung des Rußes und 30 damit eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Gummiproduktes. Dagegen zeigt die einfache Zugabe solcher Metallverbindungen und von pulverförmigem Ruß ohne vorheriges Vermischen der beiden Komponenten zur Kautschukmasse nicht die vorstehend erläuterte Wirkung.

35

1 Einige der erfindungsgemäß verwendeten Metallverbindungen werden auch als Zusätze, wie Masse-Füllstoffe für die Kautschukmasse, Flammverzögerer und Farbstoffe verwendet, jedoch in großen Mengen (20 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile
5 der Kautschukmasse). Es ist deshalb überraschend, daß der modifizierte Ruß der Erfindung, der ausgezeichnete Dispergierbarkeit zeigt und die Verstärkung der Kautschukmasse begünstigt, durch Zusatz einer kleinen Menge mindestens einer der vorstehend beschriebenen Verbindungen zu pulverförmigem Ruß erhalten
10 werden kann.

Der modifizierte Ruß der Erfindung kann durch Vermischen von mindestens einer der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen mit pulverförmigem, in einem Ofen erzeugten Ruß (durchschnittlicher Korndurchmesser: 0,01 bis 0,1 μ m) oder durch
15 Zugabe von pulverförmigem Ruß zu Wasser zur Granulierung, das mindestens eine der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen enthält, hergestellt werden. Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit ist der modifizierte Ruß in granulierter Form mit
20 einem Korndurchmesser von 0,5 bis 1 mm bevorzugt. In Verbindung mit der Granulierung des modifizierten Rußes wird dieser mit Wasser versetzt und das erhaltene Gemisch dann getrocknet und granuliert.

25 Bei der Herstellung des modifizierten Rußes der Erfindung wird mindestens eine Metallverbindung gemäß vorstehender Beschreibung dem pulverförmigen Ruß in einer Menge von 1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Ruß während der Erzeugung des Rußes zugesetzt. Die Menge an zugesetzter Metallverbindung beträgt vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsteile pro
30 100 Gewichtsteile Ruß. Wenn die Menge an zugesetzter Metallverbindung geringer als 1 Gewichtsteil ist, ist die Wirkung der Metallverbindung bei der Dispergierung des Rußes im Kautschuk gering. Wenn sie andererseits größer als 30 Gewichts-
35 teile ist, werden die physikalischen Eigenschaften, beispielsweise die Beständigkeit gegen Ermüdung, des erhaltenen Gummiproduktes verschlechtert.

- 1 Die durchschnittliche Korngröße (Durchmesser) der Metallverbindungen beträgt 0,001 bis 10 µm und vorzugsweise 0,01 bis 0,3 µm. Falls die durchschnittliche Korngröße geringer als 0,001 µm ist, ist die Wirkung der Metallverbindung bei der Dispergierung des Rußes gering. Liegt sie andererseits über 10 µm dann werden die Metallverbindungen selbst zu Fremdstoffen im Gummi und verschlechtern seine physikalischen Eigenschaften.
- 5
- 10 Beispiele für Verbindungen von Metallen der Gruppe II, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Salze, wie Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate und Phosphate von Metallen der Gruppe II des Periodensystems und ihre Derivate und Hydrate, wie $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $BaCl_2$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $BaSO_4$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2$, $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$, $CdSO_4 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $CdSO_4$, $MgCO_3$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CdCO_3$, $BaCO_3$ und $ZnCO_3$, die Oxide der Metalle der Gruppe II, wie MgO , CaO , BaO , ZnO und CdO und ihre Derivate sowie Gemische, die die vorstehenden Metallverbindungen enthalten. Zusätzlich können auch die Sulfide der Metalle der Gruppe II, wie CaS , BaS , ZnS und CdS und Gemische dieser Verbindungen verwendet werden.
- 20
- 25 Beispiele für die Verbindungen der Metalle der Gruppe IV sind Oxide, wie TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 und SnO und ihre Derivate, Sulfide, wie SnS_2 und SnS und ihre Derivate, natürliche Silikate, wie Ton und Talk und Produkte, die sich von der Umsetzung von Erdalkalimetallen mit natürlicher Kieselsäure oder mit Silikaten ableiten.
- 30

Beispiele für die Verbindungen von Metallen der Gruppe V sind Oxide wie V_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , Bi_2O_3 und Sb_2O_3 und ihre Derivate sowie diese Metalloxide enthaltende Gemische.

1 Beispiele für Verbindungen der Metalle der Gruppe VI sind
Oxide, wie MoO_2 , MoO_3 , WO_2 und WO_3 und ihre Derivate, Sulfide,
wie MoS_2 und ihre Derivate und diese Metallverbindungen ent-
haltende Gemische.

5 Beispiele für Verbindungen von Metallen der Gruppe VIII sind
Oxide, wie Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Co_2O_3 , NiO und Ni_2O_3 und ihre
Derivate, Carbonate wie FeCO_3 , CoCO_3 und NiCO_3 und ihre Deri-
vate und Hydrate, Sulfide, wie Fe_2S_3 , CoS_3 , CoS und NiS und
10 diese Metallverbindungen enthaltende Gemische.

Die Verbindungen von Metallen der Gruppen I und III, wie
 Na_2CO_3 und Al_2O_3 (α , β) können einzeln oder in Kombination
miteinander verwendet werden.

15 Das Verfahren des Vermischens von Ruß und den genannten Me-
tallverbindungen bei der Herstellung des modifizierten Rußes
der Erfindung ist nicht kritisch. Ruß und Metallverbindungen
können unter Verwendung von Vorrichtungen, wie Kugelmühle,
20 Knetter, Mörser, Pulvermischer, Rotationsmischer (z.B.
V-Konus-Mischer) Mischvorrichtungen, wie Schraubenmischer,
und Fließbett-Mischer vermischt werden.

Die Gummi-Endprodukte, die bei Verwendung des modifizierten
25 Rußes der Erfindung erhalten werden, haben die folgenden
Eigenschaften:

- (1) Abnutzungsfestigkeit, Reißbeständigkeit und Beständig-
keit gegen Ermüdung sind hervorragend. Beispielsweise
wird bei Verwendung des modifizierten Rußes der Erfindung
30 eine Beständigkeit gegen Zugermdung von 15 000 bis
100 000 mal erreicht, während bei Verwendung üblichen
Rußes höchstens ein Wert von 5000 mal erreicht wird.
- (2) Die Zugfestigkeit bis zum Bruch ist sehr hoch. Bei Ver-
wendung des modifizierten Rußes der Erfindung wird eine
35 Zugfestigkeit bis zum Bruch von 150 bis 300 N/cm^2 er-
halten. Dagegen beträgt der Wert bei Verwendung von her-
kömmlichem Ruß nur etwa 100 N/cm^2 .

ORIGINAL INSPECTED

- 1 (3) Die Bruchdehnung ist verbessert. Bei der Verwendung des
modifizierten Rußes der Erfindung beträgt die Dehnung 460
bis 600 %. Andererseits beträgt die Dehnung bei Verwendung
des herkömmlichen Rußes nur bis zu 450 %. Auch dies zeigt
5 die bessere Wirkung des modifizierten Rußes der Erfindung.
- (4) Das Tieftemperaturverhalten im Hinblick auf die Versprö-
digungstemperatur bei Schlag ist stark verbessert. Bei der
Verwendung des modifizierten Rußes der Erfindung ist das
Tieftemperaturverhalten bis -52 bis -60°C befriedigend.
10 Andererseits reicht diese Eigenschaft bei Verwendung übli-
chen Rußes nur bis etwa -50°C. Dies zeigt die überlegene
Wirkung des modifizierten Rußes der Erfindung.
- (5) Die Reißfestigkeit ist hervorragend. Bei Verwendung des
modifizierten Rußes der Erfindung liegt die Reißfestigkeit
15 im Bereich von 43 bis 50 N/cm. Andererseits wird bei
Verwendung von üblichem Ruß nur ein Wert bis etwa
40 N/cm erhalten.

20 Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile beziehen
sich auf das Gewicht.

B e i s p i e l e 1 bis 14
und Vergleichsbeispiele 1 und 2

25 (A) Herstellung von modifiziertem Ruß

100 Teile pulverisierter Ruß (Korndurchmesser: 0,02 µm), der
nicht granuliert wurde, und 10 Teile der in Tabelle I mit
ihrem Korndurchmesser angegebenen Metallverbindungen werden
30 bei Raumtemperatur (23°C) 30 Minuten in einem Mörser ver-
mischt. Es wird der gewünschte modifizierte Ruß erhalten.

1 (B) KnetenMenge, Teile

	Styrol/Butadien-Kautschuk (Styrolge-	100
	halt etwa 23 %)	
5	Modifizierter Ruß von vorstehend (A)	33
	Stearinsäure	1
	ZnO	5
	Vulkanisiermittel	5

10 Die vorstehenden Bestandteile werden 2 Minuten bei 140°C in einem Brabender-Plastograph geknetet. Danach wird die erhaltene Kautschukmasse unter Verwendung von 20 cm Walzen mit einem Walzenspalt von 1,5 mm zu einer Folie ausgezogen.

15 (C) Herstellung der Gummifolie

Die vorstehend in (B) erhaltene Kautschukmasse wird 5 Minuten auf 165°C erhitzt und dann zu einer 2 mm dicken Folie geformt.

20

Zum Vergleich wird das gleiche Verfahren mit gewöhnlichem pulverförmigem Ruß anstelle des modifizierten Rußes der Erfindung wiederholt (Vergleichsbeispiel 1).

25

In einem weiteren Versuch werden pulverisierter Ruß und CaCO₃ (Korndurchmesser: 0,04 µm) ohne vorheriges Mischen anstelle des modifizierten Rußes der Erfindung zugesetzt (Vergleichsbeispiel 2).

30

Die erhaltenen Gummifolien werden nach JIS K 6301 auf ihre Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

35

250185

3502494

- 9 -

Tabelle I

1

	<u>Beispiel</u>	<u>Metallverbindung</u>	<u>Korndurchmesser (µm)</u>
	1	CaCO_3	0,04
5	2	CaCO_3	1,80
	3	CaCO_3	0,30
	4	CaCO_3	0,01
	5	SiO_2	0,016
	6	TiO_2	0,4
10	7	Sb_2O_3	2 - 5
	8	V_2O_3	1
	9	MoS_2	0,3 - 0,4
	10	WO_2	1
	11	Fe_2O_3	1 - 2
15	12	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (50/50 Gew.-%)	1 - 2
	13	Al_2O_3	2 - 3
	14	Ton	1,5

20

25

30

35

L

Tabelle II

Beispiel	Zugermüdung ($\times 10^4$ mal)	Zugfestigkeit bis zum Bruch (N/cm^2)	Bruchdehnung (%)	Versprödungs- temperatur bei Schlag ($^{\circ}\text{C}$)	Reißfestigkeit (N/cm)
1	10	3000	600	- 60	500
2	9	2500	520	- 55	450
3	7	2600	550	- 57	460
4	5	2900	580	- 58	480
5	10	3000	530	- 57	500
6	7	1800	470	- 55	440
7	1,5	1500	470	- 53	430
8	2	1600	480	- 52	430
9	7	2000	480	- 55	440
10	4	1900	480	- 53	440
11	2	1600	500	- 53	440
12	1,9	1600	490	- 53	430
13	1,5	1500	490	- 52	430
14	2,5	1500	460	- 53	430
Vergleichs- beispiel					
1	0,5	1000	450	- 50	400
2	0,5	1200	450	- 50	410